



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91024 (13) C2

(51) МПК (2009)

C07C 45/34 (2006.01)

C07C 45/30 (2006.01)

C07C 47/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОДНОСТАДІЙНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ ШЛЯХОМ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛЕНУ

1

2

(21) а200700853

(22) 26.01.2007

(24) 25.06.2010

(31) 10 2006 004074

(32) 28.01.2006

(33) DE

(46) 25.06.2010, Бюл.№ 12, 2010 р.

(72) ФРАНКЕН-ШТЕЛЛЯМАНС ЕРХАРД, DE, ФЕТЦ
МАРИО, DE, ХЕТТ КЛАУС, DE

(73) ЦЕЛАНЕЗЕ КЕМИКАЛЗ ЮЕРОП ГМБХ, DE

(56) DE 2521092 A1, 25.11.1976

US 2002087032 A1, 04.07.2002

(57) 1. Одностадійний спосіб одержання ацетальдегіду шляхом окиснення етилену у присутності водного розчину каталізатора, що складається із хлориду міді і хлориду паладію, з підтриманням перемішування водного розчину каталізатора у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, який містить реактор і уловлювач туману, який відрізняється тим, що процес здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, уся зовнішня стінка якого оснащена теплоізоляцією.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що процес здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, уся зовнішня стінка якого покрита теплоізоляційним шаром товщиною до 100 мм.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що процес здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром

циркуляції, уся зовнішня стінка якого виготовлена із матеріалу, що має достатню теплостійкість при температурах реакції утворення ацетальдегіду.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що як теплоізоляційний матеріал використовують мінеральне волокно чи склопіну.

5. Спосіб за одним із пп. 1-4, який відрізняється тим, що процес здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, навантажена тиском частина якого виготовлена із матеріалу, корозійностійкого проти водного розчину каталізатора.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що корозійностійкий матеріал вибирають із групи, що включає титан, тантал чи ніобієво-цирконієві сплави.

7. Спосіб за одним із пп. 1-4, який відрізняється тим, що процес здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, навантажена тиском частина якого виготовлена із вуглецевої сталі або спеціальної сталі, причому одночасно внутрішня стінка реактора покрита корозійностійким матеріалом, що має достатню теплостійкість при температурах реакції.

8. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що як корозійностійкий і одночасно теплостійкий матеріал покриття використовують емаль чи поліалогеновані вуглеводні.

Винахід стосується одержання альдегідів, зокрема одностадійного способу одержання ацетальдегіду.

Відоме окисдування етилену чи інших олефінів, наприклад, пропілену, бутилену чи ізобутилену киснем чи кисеньвмісними газами до альдегідів, кетонів чи відповідних альдегідам кислот. Перетворення здійснюють у воді в присутності благородних металів групи VIII періодичної системи елементів чи їх солей, які утворюють з олефінами комплексні сполуки, і окисдувально-відновлювальної системи [DE 1190451].

Великого технічного значення набуло окисдування етилену до альдегіду. Для каталізу дуже екзотермічної реакції окисдування киснем як окисдувальним засобом використовують зазвичай солянокислий водний розчин хлориду міді і хлориду паладію. Процес здійснення реакції принципово можна розділити на дві стадії. У так званій етиленовій реакції відбувається утворення ацетальдегіду із етилену і води у гомогенному каталізі у присутності комплексної сполуки хлору і паладію(II), який при цьому розкладається з утворенням елементарного паладію, який знову окисдується також присутнім хлоридом міді(II) до паладію зі ступенем

(13) C2

(11) 91024

(19) UA

оксидування +II. Потім утворений при цьому хлорид міді(I) у ході так званої реакції оксидування оксидується киснем у солянокислому розчині до хлориду міді(II), який потім знову стає активним у етиленовій реакції.

При технічній реалізації процесу виготовлення ацетальдегіду розвинулися два варіанти способу. При одностадійному способі етиленову реакцію і реакцію оксидування здійснюють у одному й тому ж реакторі, тоді як згідно з двостадійним способом етиленову реакцію і реакцію оксидування здійснюють у різних реакторах. Однак цей двостадійний варіант способу потребує енерговитратного перемішування каталізатора і тому застосовується рідше, ніж одностадійний варіант. Для опису утворення ацетальдегіду у реакторі здійснювані у ньому етиленова реакція і реакція оксидування об'єднані під назвою "оксидування етилену".

При одностадійному способі доцільним виявилось застосування реактора з внутрішнім контуром циркуляції. Такі реактори є звичайними для хімічної технології. Вони відносяться до статичних реакторів; у них відбувається перемішування зі зворотним змішуванням на основі зумовленого реакційним теплом конвекційного потоку. Реактор з внутрішнім контуром циркуляції, застосовуваний при технічному виробництві ацетальдегіду, принципово може бути описаний як дві реакційні посудини, сполучені між собою трубопроводами, причому одна реакційна посудина працює як реактор, а друга - як уловлювач туману. Між реактором і уловлювачем туману підтримують примусову рідинну циркуляцію каталізатора. Необхідну для цього енергію отримують, по-перше, із реакційного тепла дуже екзотермічної реакції оксидування етилену, а по-друге примусовій циркуляції каталізатора сприяють подавані до реактора гази - етилен, кисень і відводжувані циркуляційний газ. Реакцію здійснюють під тиском і при температурі кипіння реакційної суміші, причому тиск встановлюють подачею етилену в залежності від завантаження установки.

В залежності від попередньо заданого тиску встановлюється відповідна температура кипіння і, тим самим, температура в реакторі. Реакційне тепло використовують для здійснення примусової циркуляції каталізатора і відводять через випаровування ацетальдегіду і води. Таким чином, реактор експлуатується з випаровувальним охолодженням. Поряд зі здійснюваною примусовою циркуляцією каталізатора між реактором і уловлювачем туману у реакторі автоматично підтримується циркуляція каталізатора за рахунок конвективних потоків.

Утворена реакційна суміш, що містить в основному водний розчин каталізатора, водяну пару, ацетальдегід у формі газу і туман із водного розчину каталізатора, перетікає до уловлювача туману, в якому випаровуються технологічні гази, що містять ацетальдегід. Водний розчин каталізатора, а також конденсована водяна пара і водяний туман знову повертаються до реактора. Привідними силами для цього є, як уже було вказано, реакційне тепло і кінетична енергія газів, що подаються до реактора.

Неочікувано було встановлено, що селективність каталізатора і, тим самим, сукупність параметрів об'єм-час-вихід при оксидуванні етилену можуть бути покращені шляхом посилення перемішування каталізатора у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції. Покращення співвідношення об'єм-час-вихід веде до підвищення продуктивності наявної установки з виробництва ацетальдегіду без додаткових інвестицій, або означає при тій же продуктивності нижчий тиск у системі і, отже нижчу температуру реакції. А нижча температура реакції сприяє покращенню селективності каталізатора, завдяки чому утворюється менше газоподібних побічних продуктів, наприклад, діоксиду вуглецю, а також менше водорозчинних побічних продуктів, наприклад, оцтової кислоти.

Тому даний винахід стосується одностадійного способу одержання ацетальдегіду шляхом оксидування етилену у присутності водного розчину каталізатора, який складається із розчину хлориду міді і хлориду паладію, з підтриманням перемішування водного розчину каталізатора у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, що складається із реактора і уловлювача туману, який полягає у тому, що процес здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, уся зовнішня стінка якого оснащена теплоізоляцією.

Неочікувано значне покращення теплоізоляції реактора із внутрішнім контуром циркуляції покращило співвідношення об'єм-час-вихід ацетальдегіду у процесі оксидування етилену. Не вдаючись до механістичних розмірковувань, можна припустити, що покращена теплоізоляція підвищує швидкість перемішування водного розчину каталізатора і таким чином забезпечує підвищену стаціонарну концентрацію хлориду міді(II) у зоні перетворення етилену в реакторі з внутрішнім контуром циркуляції. У свою чергу підвищена концентрація хлориду міді(II) зумовлює підвищення концентрації комплексних сполук паладію(II), на яких власне і відбувається перетворення етилену і води у ацетальдегід.

Як можливий захід для підвищення швидкості перемішування водного розчину каталізатора у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції може бути розглянуте збільшення кількості циркуляційного газу. Під циркуляційним газом мають на увазі утворений при перетворенні реакційної суміші до сирого ацетальдегіду газовий потік, який після відокремлення ацетальдегіду і вилучення потоку відпрацьованого газу, що містить інертні гази, знову повертають до реактора. Хоча збільшення кількості циркуляційного газу і зумовлює підвищенню швидкості перемішування водного розчину каталізатора у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, воно пов'язане з певними недоліками. Збільшення кількості циркуляційного газу веде до збільшення навантаження на компресор циркуляційного газу, що пов'язано з більшими витратами енергії. Крім того, збільшується навантаження на мокрий газоочишувач і збільшується кількість промивної води, яка накопичується у сировинному ацетальдегіді і має бути відокремлена зі значними енергетичними витратами. Збільшення кількості циркуляційного газу веде також до посиленого

винесення із реактора краплинок водного розчину каталізатора і, таким чином, до втрат благородних металів. Зрештою, збільшення кількості циркуляційного газу призводить до відбирання реакційного тепла, оскільки введений охолоджений газ має знову бути нагрітий.

Вирішальним і вражаючим заходом для підвищення швидкості перемішування водного розчину каталізатора у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції виявилася покращена теплоізоляція цього реактора. Завдяки цьому зменшуються втрати тепла внаслідок природної конвекції повітря, що оточує реактор, і внаслідок випромінювання тепла поверхнею реактора. Завдяки покращеній теплоізоляції більша частина вивільненого реакційного тепла залишається у реакційній системі і сприяє посиленому випаровуванню води, що служить розчинником для солей міді і паладію. Підвищена швидкість випаровування води веде до збільшення різниці густоти між вмістом реактора і вмістом уловлювача туману, в результаті чого зростає швидкість перемішування водного розчину каталізатора. Таким чином, згідно з винайденим способом реакційне тепло дуже екзотермічної реакції окисдування етилену через покращене перемішування каталізатора зрештою використовується для покращення селективності в реакції отримання ацетальдегіду.

Іншим ефектом, досягнутим завдяки покращеній теплоізоляції реактора з внутрішнім контуром циркуляції, є більш швидке виведення утвореного ацетальдегіду із реакційної зони внаслідок посиленого випаровування. Завдяки цьому зменшується стаціонарна концентрація ацетальдегіду у реакційній суміші і може бути зменшена кількість утворених побічних продуктів, базованих на небажаній подальшій реакції ацетальдегіду у реакторі.

При виборі підходящих матеріалів для реактора з внутрішнім циркуляційним контуром, які допускають покращення теплоізоляції, мають бути враховані як агресивні властивості водного розчину каталізатора, так і спричинюване великою кількістю реакційного тепла, температурне навантаження, яке у загальному випадку становить від 110 до 140°C. Водний розчин каталізатора на підставі наявності соляної кислоти, а також на підставі наявності розчинених хлоридів паладію і міді має властивості, дуже корозійні щодо металевих матеріалів обладнання.

Застосовувані зазвичай при здійсненні одностадійного способу одержання ацетальдегіду реактори з внутрішнім контуром циркуляції, що складаються із реакторної частини і уловлювача туману, виготовлені із звичної для хімічного приладобудування вуглецевої сталі, внутрішня поверхня якої для корозійного захисту покрита гумою. Для захисту гумового покриття від високих температур реакції на нього нанесене багат шарове, кислотостійке, керамічне облицювання. Оскільки це кислотостійке керамічне облицювання має порівняно високу теплопровідність, вимушено виникає значна втрата тепла і відведення тепла через стінки усього реактора назовні. Тому звичайні реактори з внутрішнім контуром циркуляції мають порівняно високу температуру зовнішньої поверхні -

близько 70°C. Внаслідок такого виконання реактора по товщині стінки встановлюється температурний градієнт, необхідний для недопущення нагрівання гумового покриття до температури його розкладу, яка становить близько 80°C.

Значно покращена для здійснення відповідного винаходів способу теплоізоляція не може бути досягнута у реакторах з внутрішнім контуром циркуляції звичайного виконання, тому що покращення внутрішньої ізоляції реактора потребує використання матеріалу як кислотостійкого, так і дуже теплоізолюючого, і який до того ж може бути нанесений на гумове покриття. Такі матеріали дуже дорогі і їх використання для виготовлення реактора настільки збільшило б інвестиційні витрати, що процес одержання ацетальдегіду більше не був би економічно вигідним. Застосування зовнішньої ізоляції у звичайних реакторах також неможливе, оскільки це призвело б до перегрівання внутрішнього гумового шару.

Відповідний винаходові спосіб одержання ацетальдегіду здійснюють у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції, виготовленого із матеріалу чи кількох шарів матеріалу, що уможливорює ефективну зовнішню теплоізоляцію.

У формі виконання відповідного винаходові способу частина реактора, що сприймає тиск, може бути виготовлена із матеріалу, стійкого проти корозії" під дією водного розчину каталізатора, наприклад, титану, танталу чи ніобієво-цирконієвих сплавів, переважно із титану.

У іншій формі виконання відповідного винаходові способу для виготовлення частини реактора, що сприймає тиск, може бути використаний також звичайні, не корозійностійкі матеріали, такі як вуглецева сталь чи спеціальні сталі, якщо внутрішня поверхня реактора покрита корозійностійким матеріалом, який одночасно має достатню стійкість при температурах реакції. Для такого внутрішнього покриття придатні емалі чи спеціальні полігалогеновані вуглеводні.

Нанесена зовні на реактор з внутрішнім контуром циркуляції теплоізоляція складається із звичайного для теплоізоляції матеріалу з достатньою теплостійкістю при температурі реакції отримання ацетальдегіду. Прикладами таких теплоізоляційних матеріалів є мінеральне волокно або склопіна. Зовнішній теплоізоляційний шар наноситься такою товщиною, щоб температура на поверхні реактора дорівнювала температурі довкілля. У загальному випадку товщина зовнішнього теплоізоляційного шару становить до 100мм. Подальше нанесення теплоізоляційних матеріалів не дає покращення і лише завдає зайвого збільшення вартості здійснення способу.

Завдяки покращеній теплоізоляції покращується перемішування каталізатора у реакторі, в результаті чого може бути досягнута вища концентрація каталітичне активних солей металів у зоні перетворення етилену. Також внаслідок покращеної теплоізоляції утворений ацетальдегід випаровується швидше із гарячої реакційної зони і кількість утворених побічних продуктів може бути зменшена.

В залежності від навантаження установки, тобто в залежності від погодинно завантажуваної до реактора кількості етилену, може бути зменшена питома кількість відпрацьованих газів на тону етилену. Зі зменшенням кількості відпрацьованих газів, зумовленим в основному зменшенням кількості утвореного діоксиду вуглецю завдяки покращеній селективності каталізатора, спостерігається також зменшення швидкості утворення інших побічних продуктів, наприклад оцтової кислоти, які вилучають із процесу разом зі стічною водою через шлюзовий пристрій. Таким чином може бути також зменшене забруднення стічної води органічними речовинами. Покращена селективність каталізатора уможливорює підвищення продуктивності при тих же умовах реакції, або - у разі потреби дотримання певної продуктивності чи максимального навантаження - здійснення перетворення при зниженому тискові. Пов'язаний з цими більш м'якими умовами реакції вигреш у селективності веде - завдяки зменшенню кількості побічних продуктів - до значного зростання виходу ацетальдегіду.

Іншим виявленим ефектом був той факт, що вміст хлориду міді(I) у загальній кількості міді у водному розчині каталізатора незначною мірою залежить від споживання етилену і коливається на значно нижчому рівні. Завдяки покращеній теплоізоляції реактора і зумовленим нею покращеним перемішуванням каталізатора утворений у ході реакції хлорид міді(I) дуже швидко знову переміщується у зону подачі кисню і там знову оксидується до хлориду міді(II). Тому споживання етилену, яке відповідає продуктивності установки, має незначний вплив на стаціонарну концентрацію хлоридів міді(I) і міді(II) у загальній реакційній системі.

Нижче приклад здійснення винаходу детальніше пояснений за допомогою представленої на фігурі схеми способу і за допомогою практичних експериментальних даних.

У виготовленому із титану реакторі 1 із внутрішнім контуром циркуляції, що складається із реактора 1a і уловлювача 1b туману, через з'єднувальні трубопроводи 1c і 1d переводять киплячу газо-рідинну суміш із реактора 1a до уловлювача 1b туману, із якого через дно трубопроводом 1e водний розчин каталізатора подають назад до реактора 1a. Випаруваний із уловлювача туману 1b газоподібний потік продукту відводять трубопроводом 2 і охолоджують у теплообмінниках 3a і 3b, причому отримують конденсат. Конденсат, утворений після теплообмінника 3a, відводять трубопроводом 4 із змішують із додатковою во-

дою, підведеною трубопроводом 5. Суміш трубопроводом 6 знову підводять до верхньої частини уловлювача туману 1b і подають потоком, зустрічним потікові продукту, випаруваного із рідкої реакційної суміші. Газо-конденсатний потік, утворений після теплообмінника 3b, трубопроводом 7 подають до нижньої частини промивної колони 8, з якої трубопроводом 9 відводять сировинний ацетальдегід, який обробляють відомими способами. Із газоподібного продукту, відведеного із верхньої частини промивної колони трубопроводом 10, за допомогою шлюзового пристрою і трубопроводу 11 відбирають потік відпрацьованих газів включно з інертними газами, а решту повертають у вигляді циркуляційного газу трубопроводом 12, стискають у компресорі 13 і змішують зі свіжим етиленом, підведеним трубопроводом 14. Газову суміш трубопроводом 15 підводять до того ж місця у дні реактора 1a, через яке трубопроводом 1e подають до реактора 1a відведений водний розчин каталізатора. Трубопроводом 16 у нижню частину реактора 1a подають свіжий кисень. Тому нижню частину реактора 1a можна розглядати як окисаційну зону для реоксидування хлориду міді(I) у хлорид міді(II). На фігурі схематично зображено конвективний потік у реакторі 1a, а також циркуляційне перекачування, здійснюване в уловлювачі 1b туману та у трубопроводах 1c, 1d і 1e. Схематично показано також здійснюване в уловлювачі 1b туману випаровування альдегідвмісних продуктів реакції із реакційного розчину.

Виробничий досвід

У промисловій установці для виготовлення ацетальдегіду із етилену і кисню реактор з внутрішнім контуром циркуляції, що має звичайне керамічне облицювання, був замінений реактором із титану, що має виготовлений із мінеральних волокон зовнішній теплоізоляційний шар товщиною 100мм. Решта конструктивних параметрів дотримані точно. В результаті такого переобладнання у звичайному діапазоні навантажень від 3,2 до 6,1т/год етилену було досягнуте зменшення питомої кількості відпрацьованих газів на 60-70% в залежності від навантаження установки. В межах цього діапазону навантажень було зафіксовано також зменшення винесення кисню через технологічну воду у середньому 0,55т/д. Загальний вихід ацетальдегіду міг бути збільшений майже на 1% відносно використаної кількості етилену. Для досягнення дотеперішніх параметрів установка, що експлуатується за відповідним винаходів способом, може працювати при тискові, який на 10% менший, ніж при звичайному режимі роботи.

